

SULFONATED DIARYLETHENE DERIVATIVE

Patent Number: JP5301873
Publication date: 1993-11-16
Inventor(s): KABASAWA MAKOTO; others: 04
Applicant(s):: KANEBO LTD
Requested Patent: ☐ JP5301873
Application Number: JP19920131531 19920423
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D409/10 ; C09K9/02 ; G03C1/73
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a new compound excellent in thermal stability, moisture resistance, sensitivity, and durability, useful for e.g. optical recording materials.

CONSTITUTION: The objective compound of formula I (n is 2-5; R<1> is alkyl; R<2>-R<5> are each H, alkyl, alkoxy or dialkylamino), e.g. 1-(6-cyano-2-methyl-3-benzothienyl-2-(1,2-dimethyl-5-methoxy-3-indolyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene. The compound of the formula I can be obtained by simultaneous reaction between a cycloperfluorocycloalkene compound of formula II, a 6-cyano-1,1-dioxobenzothienyllithium derivative of formula III and an indolyllithium derivative of formula IV.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-301873

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 409/10	2 0 9	8829-4C		
C 0 9 K 9/02		B 6917-4H		
G 0 3 C 1/73	5 0 3	8910-2H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-131531

(22)出願日 平成4年(1992)4月23日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月16日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第63春季年会講演予稿集Ⅱ」に発表

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 梶澤 誠

大阪府吹田市山田西4丁目4番14-1112号

(72)発明者 石川 篤

大阪市西淀川区佃5丁目12番5-805号

(72)発明者 堀川 幸雄

大阪府松原市栄垣1丁目27番12号

(72)発明者 藤野 泰光

大阪市都島区友浜町1丁目6番1-305号

(72)発明者 入江 正浩

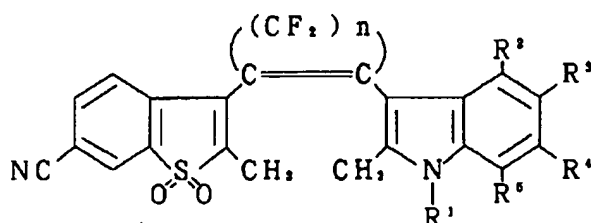
福岡県春日市春日公園1丁目29番地

(54)【発明の名称】 スルホン化ジアリールエテン誘導体

(57)【要約】

【化1】

【構成】 下記一般式



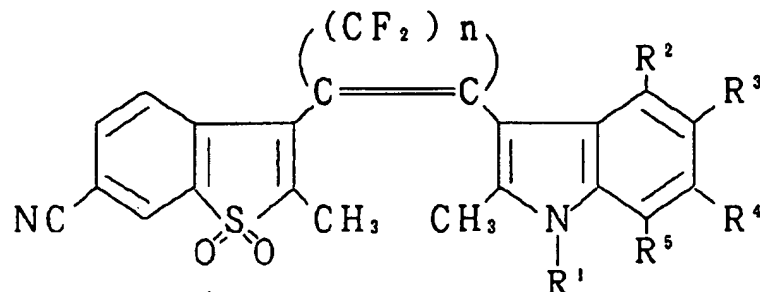
(ただし式中nは2～5の整数を表わす。R¹はアルキル基、R²～R⁵は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基を表す。)にて示されるスルホン化ジアリールエテン誘導体。

【効果】 以上のように、本発明のスルホン化ジアリ

ールエテン誘導体は、熱安定性、耐湿性、感度に優れ、かつ着消色の繰り返し耐久性の良好なフォトクロミック性を有し、これを用いれば性能の優れた可逆的光記録材料などを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式



(ただし、 n は2～5の整数を表す。 R^1 はアルキル基、 $R^2 \sim R^5$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基を表す。)にて示されるスルホン化ジアリールエテン誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なスルホン化ジアリールエテン誘導体に係り、更に詳細には、フォトクロミック性を有し、光記録材料等に好適なスルホン化ジアリールエテン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、記録、記憶材料、複写材料、調光材料、印刷感光体、レーザー用感光体、マスキング材料、光量計あるいは表示材料に利用される光照射により可逆的に色相変化する種々のフォトクロミック性を有する化合物が提案されている。例えば、それらのフォトクロミック化合物としてベンゾスピロピラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

【0003】そして、このようなフォトクロミック化合物を可逆的な光記録材料に应用するためには特に次のような性能が要求される。すなわち、(1)記録の安定性、(2)繰り返し耐久性、(3)高い感度、(4)半

【化1】

導体レーザー感受性等である。ところが、前記既存のフォトクロミック化合物は、一般に着色状態又は消色状態のどちらか一方が熱的に不安定であり、室温においても数時間以内により安定な状態に戻るため、記録の安定性が確保できないという欠点を有している。又、光照射による二つの状態が熱的には比較的安定なものとして、フルギド類やジアリールエテン類が知られているが、記録材料に应用するには水分や酸素に対する安定性が十分でなかったり、あるいは、感度が不足しているといった欠点があり、未だ光記録材料として十分満足な性能を有するフォトクロミック化合物がないのが現状である。

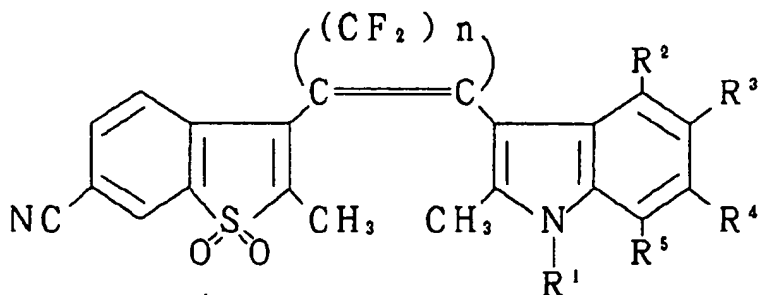
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑み、なされたものであって、その目的とするところは、記録が熱、酸素、水分等に対して安定で、繰り返し耐久性がよく、分子吸光係数の大きいフォトクロミック材料として優れた特性を有するスルホン化ジアリールエテン誘導体を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、下記一般式

【化2】



(ただし、 n は2～5の整数を表す。 R^1 はアルキル基、 $R^2 \sim R^5$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基を表す。)にて示されるスルホン化ジアリールエテン誘導体によって達成される。

【0006】次に本発明を詳しく説明する。本発明のスルホン化ジアリールエテン誘導体は、前記化2で表わされるものであり、 n は2～5の整数で、二重結合と共同して、4～7員環の環状構造を有する。中でも n が3又は4の5又は6員環が特に好ましいフォトクロミック

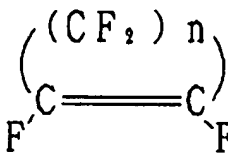
特性を示す。

【0007】また、 R^1 はアルキル基を表し、 $R^2 \sim R^5$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基を表す。電子供与性のインドリル基と電子吸引性の6-シアノ-1,1-ジオキサベンゾチエニル基との相互作用で、吸収波長の長波長化、記録の熱安定性、高い繰り返し耐久性及び高い分子吸光係数が達成される。

【0008】本発明のスルホン化ジアリールエテン誘

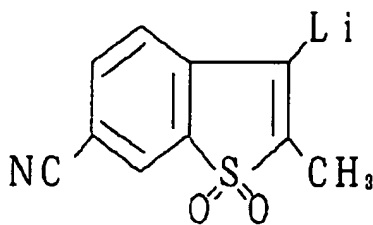
導体は、種々の方法により製造可能であるが、例えば、次のような方法で製造される。即ち、

【化3】



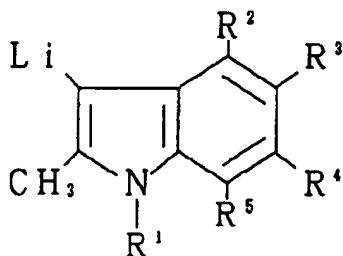
(ただし、nは前記に同じ。)で示されるシクロパーフルオロシクロアルケン化合物と、

【化4】



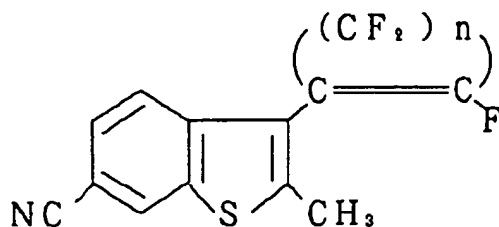
で示される6-シアノ-1,1-ジオキソベンゾチエニルリチウム誘導体と、

【化5】



(ただし、n, R¹ ~ R⁵ は前記に同じ。)で示されるスルホン化していない6-シアノベンゾチエニル基を有するジアリールエテン誘導体を合成し、酸化剤により、6-シアノベンゾチエニル基の硫黄原子をスルホン化する方法、あるいは

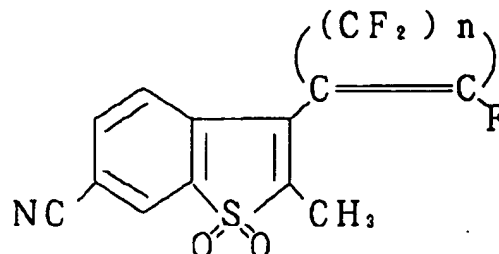
【化8】



(ただし、nは前記に同じ。)で示される同様にスルホン化していない6-シアノベンゾチエニル基を有するモノアリールエテン誘導体を合成し、酸化剤によりスルホン化した後、前述の化5で示されるインドリリ

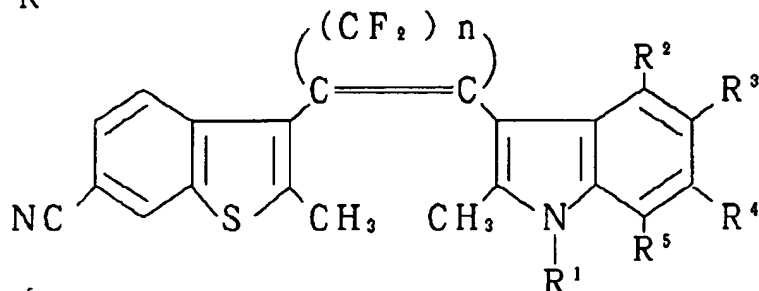
(ただし、R¹ ~ R⁵ は前記に同じ。)で示されるインドリリチウム誘導体とを同時に反応させる方法、化4のみを反応させて一つの6-シアノ-1,1-ジオキソベンゾチエニル基が導入された

【化6】



(ただし、nは前記に同じ。)で示されるモノアリールエテン誘導体とし、次にもう一方のインドリリチウム誘導体(化5)を前述のモノアリールエテン誘導体(化6)と反応させる方法、

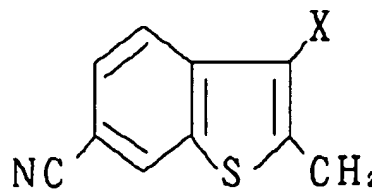
【化7】



チウム誘導体と反応させる方法などが挙げられるが、反応操作の簡便性と収率の上から後2者のモノアリールエテン誘導体又はジアリールエテン誘導体をスルホン化する方法が好ましい。

【0009】好適な製造方法の一例を挙げると次の通りである。即ち、まず、

【化9】



(ただし、Xは臭素原子又はヨウ素原子を表す。)で示される6-シアノベンゾチエニルハライド誘導体をアルキルリチウムまたはリチウムジアルキルアミドと反応させ、ハロゲンをリチウムに置換した6-シアノベンゾ

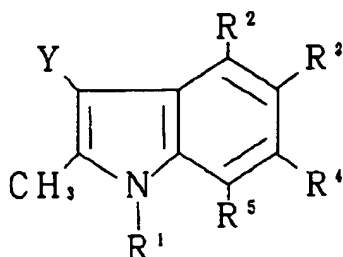
チエニルリチウム誘導体とする。

【0010】溶媒としてはテトラヒドロフランやジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましく用いられ、更に低温での溶媒凝固を防ぐためにn-ヘキサン、n-ペンタン等の低級アルカンを混合してもよい。リチオ化剤のアルキルリチウム、リチウムジアルキルアミドとしては、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド等が挙げられるが、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液が好適に用いられる。リチオ化剤の量は、6-シアノベンゾチエニルハライド誘導体の総量に対して1.0~1.2倍モル使用するのが好ましい。反応温度は、-45~-120℃で、好ましくは-70~-110℃の低温で行う。反応時間は通常20分~3時間で、好ましくは30分~2時間である。

【0011】次に、生成した6-シアノベンゾチエニルリチウム誘導体に、化3で示されるパーフルオロシクロアルケン化合物を添加するが、使用するパーフルオロシクロアルケン化合物の量は、6-シアノベンゾチエニルハライド誘導体の1.0~1.5倍モル用いるのが好ましく、希釈せずに、あるいは溶媒に希釈して添加することができる。通常、この反応温度は-60~-110℃で、反応時間は30分~5時間である。反応終了後、すぐに水またはアルコール等を加えて反応を完了させても、また室温まで液温をもどしてから反応を完了させてもよいが低温のうちに反応を完了させた方が収率がよい。かくして、化8で示されるモノ-6-シアノベンゾチエニルエテン誘導体が得られる。

【0012】次に、ジアリールエテン誘導体を得るためには、

【化10】

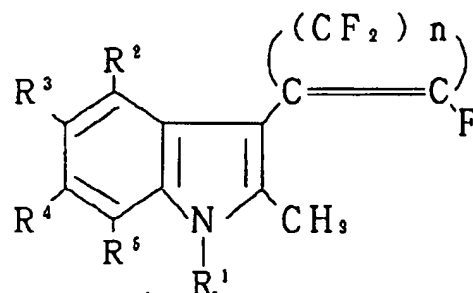


(ただし、Yは臭素原子またはヨウ素原子を表し、R¹~R⁵は前記に同じ。)で示されるインドリルハライド誘導体を前記と同じ方法でインドリルリチウム誘導体とし、これに前述のモノ-6-シアノベンゾチエニルエテン誘導体のテトラヒドロフラン溶液を添加する。使用するモノ-6-シアノベンゾチエニルエテン誘導体の量は、インドリルハライド誘導体の1.0~1.2倍モル用いるのが好ましい。通常、この反応温度は-60~-110℃で、反応時間は30分~5時間である。反応終了後、すぐに水またはアルコール等を加えて反応を完了させても、また室温まで液温をもどしてから反応を完了

させてもよいが、低温のうちに反応を完了させた方が収率がよい。

【0013】製造方法としては、上記のように化8で示されるモノアリールエテン誘導体と化10で示されるインドリルハライド誘導体を反応させる方法とは逆に、まず、化3で示されるパーフルオロシクロアルケン化合物と化10で示されるインドリルハライド誘導体から、

【化11】



(ただし、n, R¹~R⁵は前記に同じ。)で示されるモノインドリルエテン誘導体を合成した後に、前記化9で示される6-シアノベンゾチエニルハライド誘導体と反応させてもよい。リチオ化反応、モノアリールエテン合成、ジアリールエテン合成とともに前述の製造方法と同様な条件下で行うことができる。

【0014】また、他の製造方法として、前記化10で示されるインドリルハライド誘導体と、前記化9で示される6-シアノベンゾチエニルハライド誘導体とを同時に反応させることも可能である。すなわち、前記化9で示される6-シアノベンゾチエニルハライド誘導体と前記化10で示されるインドリルハライド誘導体の等モル量混合物を、リチオ化剤の量を6-シアノベンゾチエニルハライド誘導体とインドリルハライド誘導体の総量の1.0~1.2倍モル使用すること以外は前述の製造方法と同様な条件下でリチオ化反応を行う。続いて、やはり前述の製造方法と同様な条件下で前記化3で示されるパーフルオロシクロアルケン化合物を添加することによって得ることができる。前2者の逐次反応では、2種類のアリール基が導入されたジアリールエテン化合物を選択的に得る利点を有し、一方、最後の同時反応では1ポット2段階反応の簡便さが特長である。かくして化7で示されるスルホン化ジアリールエテン誘導体得られる。

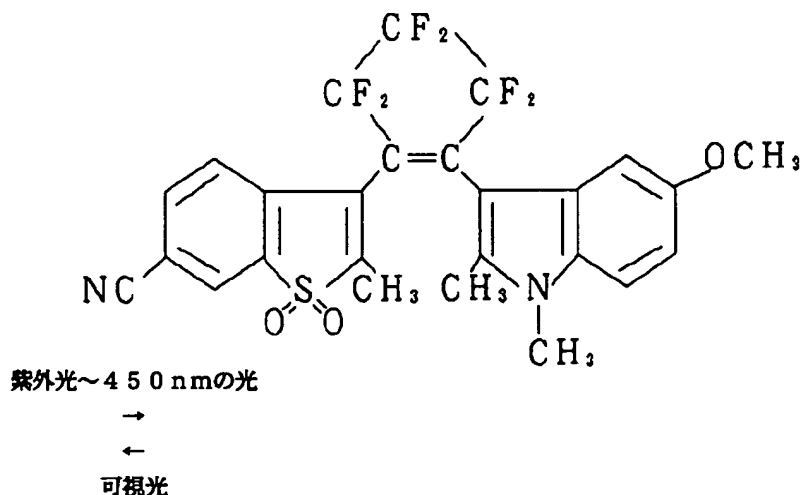
【0015】得られた化7又は化8で示されるジアリールエテン誘導体あるいはモノアリールエテン誘導体をスルホン化する方法としては、過酸化水素、過酢酸、トリフルオロ過酢酸、過安息香酸、m-クロロ過安息香酸、ジメチルジオキシラン、t-ブチルヒドロペルオキシドオキシソ (Oxone Du. pont 社製)、過マンガン酸カリウム等の酸化剤と反応させ、硫黄原子をスルホン化する方法などが挙げられるが、好ましくはm-クロロ過安息香酸、ジメチルジオキシランが好適に用いられる。過酸化物の量は、硫黄原子の総量に対して

2. 0～5. 0倍当量用いるのが好ましい。溶媒としては、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等の塩素系溶媒が好ましく用いられる。反応温度は-70℃～50℃で、好ましくは-20℃～30℃で行う。反応時間は、1時間～72時間、好ましくは4時間～24時間である。

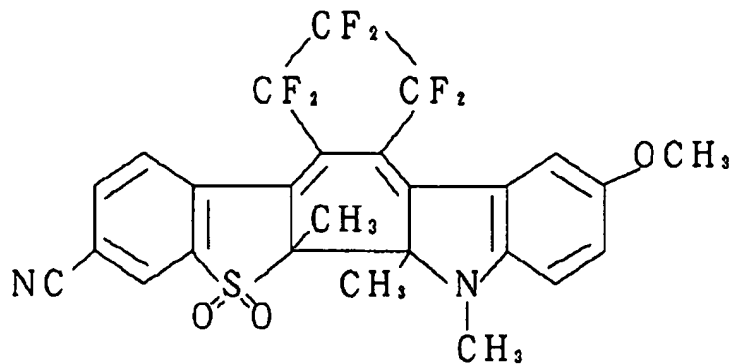
【0016】以上の方法で得られた反応物からジアリールエテン化合物を得るには、抽出、カラムクロマトグラフ、再結晶法等の方法を用いて分離、精製すればよい。

本発明のジアリールエテン化合物は、その一例として、1-(6-シアノ-2-メチル-1, 1-ジオキソ-3-ベンゾチエニル)-2-(1, 2-ジメチル-5-メトキシ-3-インドリル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの例について説明すると、下記式のように紫外光により閉環体に変化して緑色になる。

【化12】



【化13】



【0017】また、この閉環体に可視光を照射すると、元の開環体に戻り、消色する。本発明のジアリールエテン化合物は、着色状態も消色状態も熱安定性が高く、又水分に対しても安定で、長期間変化せず、良好に保持される。また、着消色の繰り返し耐久性にも優れ、着色状態の吸収が670nm以上となるので670nm或いは、780nmの発振波長を有する半導体レーザーを使用することができ、又記録の感度に影響する閉環体の分子吸光係数も大きくなるので、光記録材料に好適に用いることができる。

【0018】本発明の新規ジアリールエテン化合物を含有する記録層を利用した光記録材料は、公知の方法で容易に得ることができる。例えば、本発明のジアリールエテン化合物を、公知の蒸着法により適当な基板上に蒸着する方法、本発明のジアリールエテン化合物を、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、

ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリメチルメタクリル酸樹脂、ポリカーボネイト樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂バインダーと共に、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホルム等の溶媒に分散又は溶解させて、適当な基板上に塗布する方法、本発明のジアリールエテン化合物を前記のような溶媒に溶解し、ガラスセル等に封入する方法などにより、記録層を形成し、光記録材料とすることができる。

【0019】

【発明の効果】以上のように、本発明のジアリールエテン化合物は、熱安定性、耐湿性、感度に優れ、かつ着消色の繰り返し耐久性の良好なフォトクロミック性を有し、これを用いれば性能の優れた可逆的光記録材料など

を得ることができる。以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

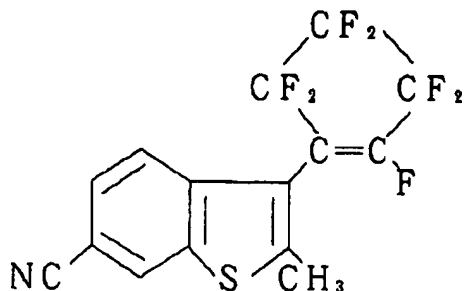
【0020】(実施例1)

(1) 1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの製造

300mlの3つ口フラスコ中で、3-ブロモ-6-シアノ-2-メチルベンゾチオフェン5.0g(20mmol)をテトラヒドロフラン100mlとn-ヘキサン10mlに溶解し、窒素気流下、-100℃で、1.6規定のn-ブチルリチウムヘキサン溶液12.5mlを30分間かけて滴下し、2時間攪拌した。次に、パーフルオロシクロペンテン4.3g(20mmol)のテトラヒドロフラン溶液20mlを30分間かけて滴下した。3時間反応させ、メタノールを滴下して反応を終結させ、水洗し、ジエチルエーテルで3回抽出した。有機層を集め、乾燥後ジエチルエーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフを用い、分離、精製した結果、下記化14の構造の1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを4.5g(収率62%)を黄白色沈殿として得た。

【0021】

【化14】

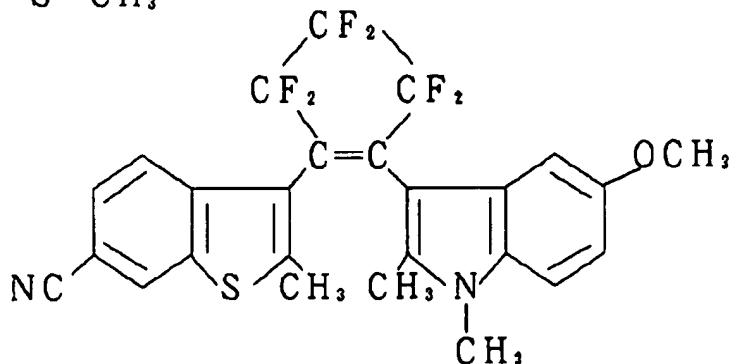


分析値:

(I) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
 δ (ppm) 1.94 (s, 1H) 2.30 (s, 1H) 3.51 (s, 1H) 3.71 (s, 1H)
 6.81~8.00 (m, 2H)
 (II) MS (m/e) 520 (M^+)
 (III) IR (cm^{-1}) 2227 (ν_{CN})
 【0024】(3) 1-(6-シアノ-2-メチル-

分析値:

(I) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
 δ (ppm) 2.57 (s, 3H) 7.59 (s, 2H) 8.15 (s, 1H)
 (II) MS (m/e) 365 (M^+)
 (III) IR (cm^{-1}) 2205
 【0022】(2) 1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(1,2-ジメチル-5-メトキシ-3-インドリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造
 200mlの3つ口フラスコ中で、3-ブロモ-1,2-ジメチルインドール1.2g(5mmol)をテトラヒドロフラン50mlとn-ヘキサン5mlに溶解し、窒素気流下-78℃で、1.6規定のn-ブチルリチウムヘキサン溶液3.2mlを30分間かけて滴下し、1時間攪拌した。次に、実施例1-(1)で合成した1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテン1.83g(5mmol)のテトラヒドロフラン溶液5mlを、-90℃で30分間かけて滴下した。3時間反応させ、メタノールを滴下して反応を終結させ、水洗し、ジエチルエーテルで3回抽出した。ジエチルエーテル層を集め乾燥後、ジエチルエーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフを用い、分離、精製した結果、下記化15の構造の1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(1,2-ジメチル-5-メトキシ-3-インドリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンを2g(収率77%)を黄白色結晶として得た。
 【0023】
 【化15】



1,1-ジオキソ-3-ベンゾチエニル)-2-(1,2-ジメチル-5-メトキシ-3-インドリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造
 1000mlの2つ口フラスコ中で、実施例1-(2)で合成した1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(1,2-ジメチル-5-メトキシ-3-インドリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフル

オロシクロペンテン5. 2 g (10 mmol) をジクロロメタン500 ml に溶かし、氷冷下で70%メタクロ過安息香酸7. 4 g (30 mmol) のジクロロメタン溶液100 ml を滴下し、室温まで戻し、12時間攪拌した。反応後、溶液を亜硫酸水素ナトリウム飽和水溶液、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、1規定の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、有機層を集め、乾燥後ジクロロメタンを留去した。反応生成物をヘキサノール酢酸エチルにより再結晶した結果、前記化12の構造の1-(6-シアノ-2-メチル-1, 1-ジオキソ-3-ベンゾチエニル)-2-(1, 2-ジメチル-5-メトキシ-3-インドリル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン1. 65 g (収率30%) を橙色固体として得た。

【0025】(化12)

分析値:

(I) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ (ppm) 2. 06 (s, 1H) 2. 17, 2. 22 (s, s, 1H) 3. 66 (s, 1H) 6. 70 ~ 7. 91 (m, 2H)

(II) MS (m/e) 552 (M^+)

(III) IR (cm^{-1}) 1315 (ν_{SO_2}) 2232 (ν_{CN})

【0026】(4) フォトクロミック性

上記で合成した化合物をベンゼンに 10^{-4} モル/l になるように溶解して得た溶液を $1 \times 1 \times 4$ cmの石英ガラスセルに入れ、これに405 nmの干渉フィルター(日本真空光学社製)を装着した100W超高圧水銀灯(オスラム社製)により405 nmの光を30秒間照射したところ、緑色に着色した。吸収スペクトルは図1に実線で示すものから679 nmに極大吸収を持つ、点線で示すものに变化した。次に、緑色に着色した溶液に、カットフィルター(日本真空光学社製)を装着した100Wの超高圧水銀灯により500 nm以上の可視光を30秒間照射したところ、ただちに消色し、元の黄色の状態に変化した。この変化は可逆的に繰り返すことができた。着色体の679 nmにおける分子吸光係数は、ベンゼン中で14000と高いものであった。

【0027】(5) 繰り返し耐久性(可逆的着色消色サイクル耐性)

上記(4)で作成したベンゼン溶液に、401 nmの干渉フィルター(日本真空光学社製)を装着した100Wの超高圧水銀灯(オスラム社製)により405 nmの光を200秒間照射し、光定常状態まで着色した。次に、この着色状態の溶液に500 nm以下カットフィルター(日本真空光学社製)を装着した100Wの超高圧水銀

灯により500 nm以上の黄色光を60秒間照射したところ消色した。この2種類の光の交互照射により着色消色を1サイクルとして、繰り返し耐久性試験を行った。この結果を図2に示す。尚、図2中、 A_n/A_0 の A_0 は、初期の着色状態の679 nmの吸光度で、 A_n は、 n サイクル後の679 nmの吸光度である。図2に示すように、1500回繰り返した時点でも着色状態の679 nmの吸光度は初期の値と同じ値を保持し、優れた繰り返し耐久性を有していた。

【0028】(6) 保存安定性

実施例1-(3)で合成した化合物をトルエンに 10^{-4} モル/l になるように得た溶液を $1 \times 1 \times 4$ cmの石英ガラス製の密閉容器に入れ、405 nmの光により光定常状態になるまで着色し、遮光し、温度80℃の恒温槽に入れ、吸光度の変化を観察した。その結果を図3に示す。尚、図3中、 A/A_0 の A_0 は、初期の679 nmの吸光度、 A は、保存した後の吸光度を示す。その結果、90日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、記録を安定に保存することができた。

【0029】(実施例2)

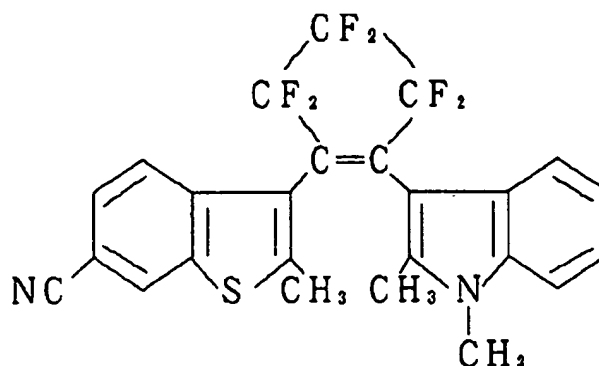
(1) 1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(1, 2-ジメチル-3-インドリル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

200 mlの3つ口フラスコ中で、3-ブプロ-1, 2-ジメチルインドール1. 2 g (5 mmol) をテトラヒドロフラン50 ml と n -ヘキサン5 ml に溶解し、窒素気流下-78℃で、1. 6規定の n -ブチルリチウムヘキサン3. 2 ml を、90℃で30分間かけて滴下し、1時間攪拌した。

【0030】次に、実施例1-(1)で合成した1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンテン1. 83 g (5 mmol) のテトラヒドロフラン溶液5 ml を、-90℃で30分間かけて滴下した。3時間反応させ、メタノールを滴下して反応を終結させ、水洗し、ジエチルエーテルで3回抽出した。ジエチルエーテル層を集め乾燥後、ジエチルエーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフを用い、分離、精製した結果、下記化16の構造の1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(1, 2-ジメチル-3-インドリル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン2. 0 g (収率80%) を黄白色結晶として得た。

【0031】

【化16】



分析値:

(I) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
 δ (ppm) 1.97 (s, 3H) 2.35 (s, 3H) 4.35 (s, 3H) 7.10~8.23 (m, 7H)

(II) MS (m/e) 490 (M^+)

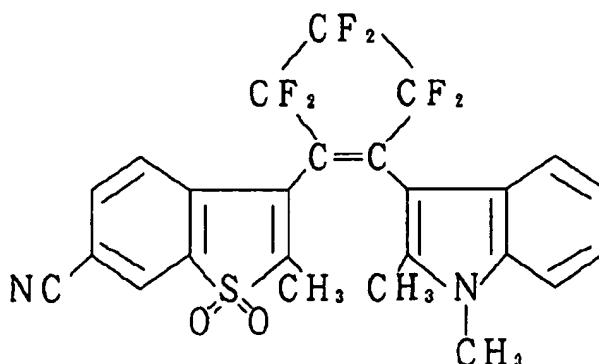
(III) IR (cm^{-1}) 2205 (ν_{CN})

【0032】(2) 1-(6-シアノ-2-メチル-1,1-ジオキソ-3-ベンゾチエニル)-2-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造
 500mlの2つフラスコ中で、実施例2-(1)で合成した1-(6-シアノ-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテ

ン4.9g (10mmol) のジクロロメタン100mlに溶解し、氷冷下で70%メタクロロ過安息香酸7.4g (30mmol) のジクロロメタン溶液100mlを滴下し、室温まで戻し、12時間攪拌した。反応後、析出した沈殿をろ別し、ろ液を亜硫酸水素ナトリウム飽和水溶液、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で洗浄した後、有機層を集め、乾燥後、ジクロロメタンを留去した。反応生成物をヘキサンにより再結晶した結果、下記化17の構造の1-(6-シアノ-2-メチル-1,1-ジオキソ-3-ベンゾチエニル)-2-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン3.6g (収率69%)を黄色結晶として得た。

【0033】

【化17】



分析値

(I) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
 δ (ppm) 2.10 (s, 3H) 2.24 (s, 3H) 3.60 (s, 3H) 7.14~7.90 (m, 7H)

(II) MS (m/e) 522 (M^+)

(III) IR (cm^{-1}) 1314 (ν_{SO_2}) 2232 (ν_{CN})

【0034】(3) フォトクロミック性
 実施例1と同様にして、ベンゼンに 10^{-4} モル/lになるように溶解して得た溶液を $1 \times 1 \times 4$ cmの石英ガラスセルに入れ、これに405nmの干渉フィルター(日本真空光学社製)により405nmの光を120秒間照射したところ、緑色に着色した。吸収スペクトルは、図4の実線で示すものから、625nmに極大吸収を持つ

点線で示すもので変化した。次に、緑色に着色した溶液にカットフィルター(日本真空光学社製)を装着した100Wの超高圧水銀灯により500nm以上の黄色光を60秒間照射したところ、ただちに消色し、元の黄色の状態に変化した。この変化は可逆的に繰り返すことができた。着色体の625nmにおける分子吸光係数は、ベンゼン中で13000と高いものであった。

【0035】(4) 繰り返し耐久性(可逆的着色消色サイクル耐性)

実施例2-(2)で合成した化合物の10mgをポリスチレン100mgとともにトルエン1mlに溶解し、これを 1×3 cm角に石英ガラス板上にスピンコーティング法により塗布、乾燥して記録層を作製した。この記録層の吸収スペクトルの625nmにおける吸光度は0.033であった。この記録層に、401nmの干渉フィル

ター（日本真空光学社製）を装着した100Wの超高圧水銀灯（オスラム社製）により405nmの光を120秒間照射し、全面着色状態にした。得られた着色状態の吸収スペクトルの625nmにおける吸光度は0.276であった。次に、この着色状態の記録層に500nm以下カットフィルター（日本真空光学社製）を装着した100Wの超高圧水銀灯により500nm以上の黄色光を60秒間照射したところ消色し、この記録層の吸収スペクトルの吸光度は0.034に戻った。この2種類の光の交互照射により着色消色を1サイクルとして、繰り返し耐久性試験を行った。この結果を図5に示す。図5に示すように、1500回繰り返しした時点での625nmの吸光度は消色状態で0.035、着色状態で0.275と優れた繰り返し耐久性を有していた。

【0036】（5）保存安定性

上記（4）で繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作製した記録層の2枚のうち、一方を紫外光により着色し、他方を未着色のまま、アルミホイルで遮光し、温度80℃、湿度65%RHの恒温恒湿度槽に入れ、吸光

度の変化を観察した。その結果を図6に示す。その結果、90日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、記録を安定に保存することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1-（3）で合成した化合物のベンゼン溶液中の吸収スペクトルの光変化を示す線図。

【図2】実施例1で調製したベンゼン溶液の405nmの光及び500nm以上の黄色光の交互照射にともなう679nmにおける吸光度の変化を示した線図。

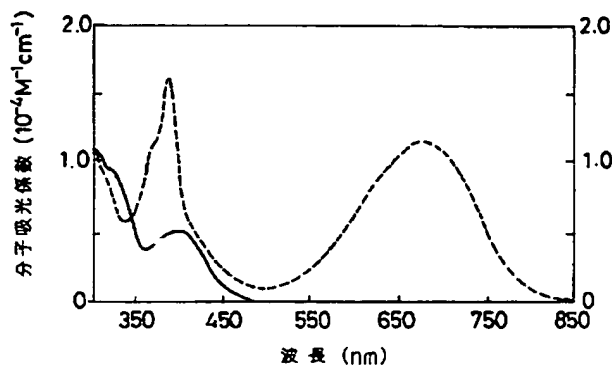
【図3】実施例1で調製したトルエン溶液の着色状態の80℃における経日変化を示した図。

【図4】実施例2-（2）で合成した化合物のベンゼン溶液中の吸収スペクトルの光変化を示す線図。

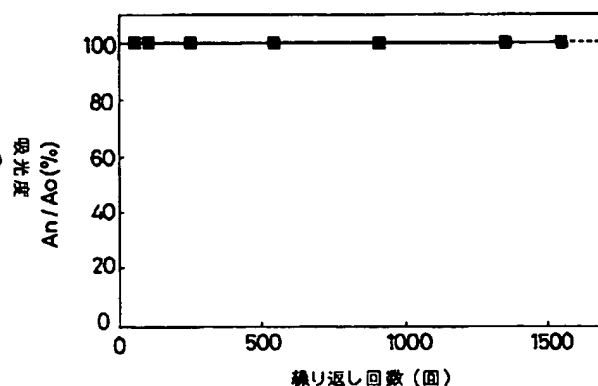
【図5】実施例2で作製した光記録層の405nmの光及び500nm以上の黄色光の交互照射にともなう625nmにおける吸光度の変化を示した線図。

【図6】実施例2で作製した光記録の着色及び消色状態の80℃における経日変化を示した図。

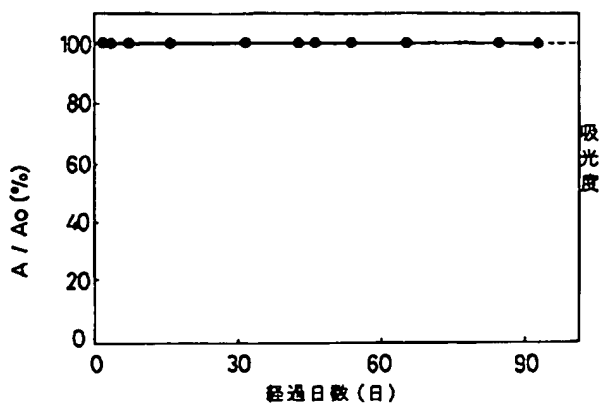
【図1】



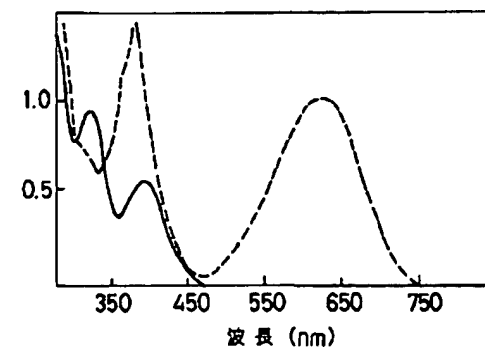
【図2】



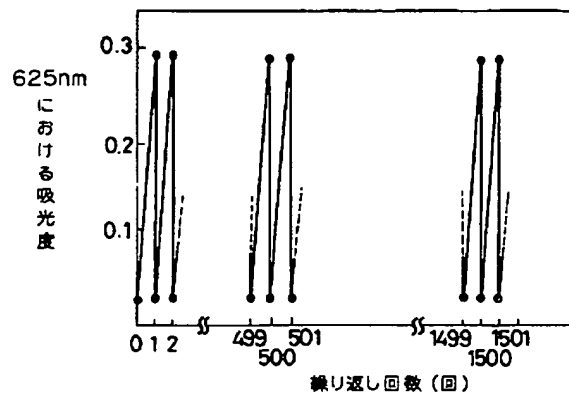
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

